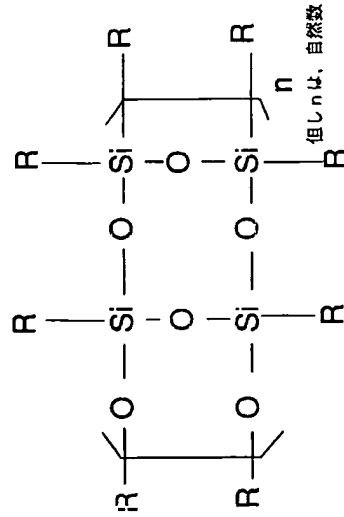


【0004】一般に、 g 線、または i 線を光源とする露光では、ノボラック樹脂とアジド系感光剤を主成分とする有機系レジストを被加工基板上に回転塗布し、露光、現像する処理工程を用いられている。一方、 K 線、 ArF エキシマレーザを用いた露光では、感度の向上と露光波長領域でのレジストの光吸収低減のため、酸敏感反応を用いる化学増幅系レジストが用いられる。

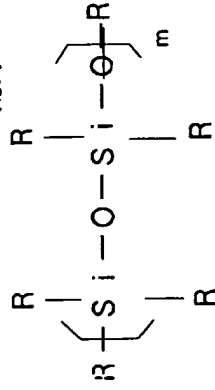
【0009】また、化学増幅系レジストでは、空中エッチング等の微量のコンタミネーションにより露光後表面酸化層が生じたり、レジスト感度が空中放置時間に依存する等、一般に安定性に問題があるといわれている。さらに露光後の熱処理(PEB)による触媒反応を用いた場合、PEBの条件のおよぶかなど変動により感度や寸法が大きくばらついてしまいます。また、露光部に発生した酸腐蝕剤がレジスト中に拡散してしまったり、パターン形状制御性及び寸法制御性に問題がある。

【化4】



【0020】

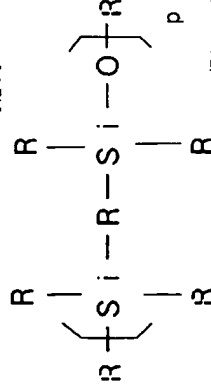
【化5】



但しm, は、自然数

【0021】

【化6】



但しp, は、自然数

化学式 3

【0022】ただし、化学式1乃至化学式3の分子中に、側鎖に炭素二重結合を含む官能基を少なくとも一つ持つ。

【0023】感光性材料には、金属錯体、有機金属、金属化合物等、または紫外線外光照射によってラジカルを発生させる化合物を導入、混合することができ、

【0024】また、所望のパターン最小寸法に対してアスペクト比が3以下となるようにパターン形成することが望ましい。

【0025】なお、露光は温度制御した環境で行われることが望ましい。現像後、基板を加熱したり、または酸素リアクティブイオンエッチング、または300nm以下の光を照射することにより、パターンより有機物を除去することができ、

【0026】第4の課題は、パターン形成方法を用いて半導体装置を製造することにより達成される。例えば、現像後のパターンをマスクとして有機物、金属、半導体、金属酸化物等の下地をエッチング加工できる、特

に、MOSTランジスタ回路におけるゲートまたは、配線、またはキャパシタの加工に適している。この際ArFエキシマレーザステッパを用いて露光することが望ましい。エッチング後マスクを除去しても良いが、除去せずにデハイス中に残せば製造工程は一段簡便になる。

【0027】本発明の作用を図1を用いて、側鎖のメチル基とフェニル基の比率が2:1のポリメチルフェニルシルセキオキサン102の場合について説明する。

【0028】基板上に回転塗布法等により形成した膜にエキシマレーザ光101を照射すると、露光エネルギーはシリルセキオキサン分子側鎖のベンゼン環103に主として吸収されて主鎖とベンゼン環の結合が切断される。切断により生じたラジカルは水分子等と反応して切断部に水酸基104が生成し、シリルセキオキサン分子の極性が変化する。

【0029】この反応は以下の分析結果からも裏付けられる。

【0030】第1に、ポリメチルフェニルシルセキオキサン(ArFエキシマレーザ露光前後のフーリエ赤外吸収スペクトル変化を調べたところ、ArF露光後に水酸基による吸収増大が見られた。

【0031】第2に、ポリメチルフェニルシルセキオキサン(ArFエキシマレーザ照射(約100mJ/cm²)前後のXPSの変化によれば、ArF露光後は炭素原子の膜中に占める割合が10%減少し、酸素原子は10%増加した。一方、シリコン原子の数に変化はないので、露光部の膜中のベンゼン環減少と、水酸基の生成等の酸化反応を示している。

【0032】第3に、ポリメチルフェニルシルセキオキサンがArF露光により露光部が親水性に変化することも極性の変化を示している。

【0033】短波長露光により極性の変化した露光部はアルカリ溶液で現像可能であり、このため露光のないボジ型パターンを得ることができる。また、有機現像液によりネガ型のパターンを得ることもできる。この現像で露光部と未露光部に親水性と疎水性の差があることは現像コントラストが高くなるだけでなく、露光の防止にも役立つ。なお現像コントラストを向上させるため現像液濃度を最適化することが望ましい。

【0034】極性変化反応は化学増幅反応ではないので、寸法制御に優れ、かつ環境親性を持つ化学反応である。また、水と酸素分子の存在が反応に重要であるため温度や酸素分圧を制御することが望ましい。

【0035】ベンゼン環は190nmを中心とする強い吸収を持ち、ArFエキシマレーザの波長(λ=193nm)とはほぼ一致するため露光エネルギーを効率よく吸収する。ArFエキシマレーザのフォトンエネルギーは約6.1eVで、シリコン結合のエネルギー8.3eVより小さいため結合を切る確率は小さいが、シリコンと炭素の結合(結合エネルギーが4.5eV)やシリコンと酸素

(結合エネルギーが3.24eV)等の強い結合を切る確率は大きい。そのため、ArF露光により効果的に主鎖のシリコンと側鎖が切断される。

【0036】この説明では、ポリメチルフェニルシルセキオキサンの場合について述べたが、本発明の作用は変えない範囲のシリコン含有感光材料すべてに用いることができる。例えば、露光波長で強い吸収を示す炭素二重結合を含む官能基を、主としてシリコン構造を有するポリマまたはオリゴマの主鎖、または側鎖に所望の割合で導入した感光材料を用いることもできる。また、主としてシリコン構造を有するポリマまたはオリゴマの側鎖または主鎖にベンゼン環誘導体を所望の割合で導入した感光材料を用いることが出来る。または、芳香族官能基を含むシリコン系ポリマと含まないシリコン系ポリマ等を所望の割合で混合した感光材料を用いることもできる。また、感度を向上させるためにラジカル発生剤を添加することも有効である。シリコン含有感光材料は、例えばベンゼン環などの露光波長で吸収を持つ官能基の側鎖等への導入の割合を変えて透過率を調整することにより、良好な形状のレジストパターンを得ることができ、

【0037】また、感光材と基板との密着性を強化するため、下地基板に表面処理を行うことや感光材に密着性を向上させる材料を添加することが好ましい。

【0038】シリコン結合は高いエッチング耐性を持つためレジストパターンをマスクとしてポリシリコン等をドライエッチング加工すると、有機物によって補填された従来のレジストをマスクとする場合より1桁以上高い選択比が得られる。特にシリコン原子数に対する酸素原子数の比が1以上の材料は、ドライエッチング耐性の向上が著しい。また、さらにドライエッチング耐性を向上させるために、上記感光材に各種金属錯体を添加してもよい。

【0039】上記ドライエッチング耐性強化方法により形成したパターンは、金属膜のドライエッチングマスクにも適用できる。また、本材料は過去の2層レジスト法における上層レジストとして用いることが可能なことはいうまでもない。

【0040】レジストパターン部に残存する有機成分は酸素アッシングまたは酸素リアクティブイオンエッチングまたは熱処理等によって取り除くことが可能であり、ドライエッチング耐性、吸湿性等の膜の性質を改善することができ、

【0041】本発明によって形成した上記パターンは下地加工後、半導体装置中に残すことが可能であり、この場合その露光部がCVDシリコン酸化膜等に比べて小さいという利点がある。ただし、信頼性を確保するため、通常のCVD膜と組み合わせて使用することが好ましい。

【0042】一方、上記レジストパターンは下地加工

後、機械的な研削または希フッ酸等ウェット工程またはフッ素ガス系等を用いたドライエッチングにより除去することができ、

【0043】ハードマスク法を含めた従来の有機レジストを用いるパターン形成工程は、本発明のパターン形成方法にすべて代替可能である。これにより工程数の少ない方法に削減したパターン形成が可能である。

【0044】本発明のパターン形成方法は、メモリまたはマイクロプロセッサ等様々な半導体集積回路（LSI）の製造に適用することができる。MOS半導体の場合、LOCOSフィールド酸化のマスクに用いるシリコンナイトライド膜のパターン形成や、アモルファスシリコン、または金属材料のゲート材料のパターン形成、タンダムの形成等様々な工程で本発明のパターン形成方法を利用することができる。本発明の実施によれば、工程が簡単ならぬスルーアップと歩留まりがよい利点がある。また、寸法制御性がよいため、ゲートの閾値電圧をばらつきを抑えた性能の良いLSIを製造できる。

【0045】

【発明の実施の形態】

（実施例1）シリコン基板上にポリメチルフェニルシロセスキオキサン（メチル基：フェニル基＝2：1）のエチルセルソル5重量％溶液を4000rpm60秒の条件で回転塗布し、その後、80℃で3分熱処理して、膜厚60nmレジスト膜を形成した。ポリメチルフェニルシロセスキオキサンは分子重量1000程度のオリゴマでスピニングにより30～40nm程度の膜厚の形成が可能である。アルコール系の溶媒も使用可能なため安全性に優れる。基板に、AerFエキシマレーザ露光装置（NA＝0.55）を用いて寸法0.13μmから1μmの各種パターンを露光した。次にテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド2.38％水溶液で30秒現像した後水洗し、100℃で40秒熱処理して、100℃で40秒熱処理した。パターン露光部を、走査型電子顕微鏡で観察した結果、レーザ照射量40mJ/cm²に対して、最小寸法0.13μmのパターンが形成されたことを確認した。また、周期型位相シフトマスクを用いた場合には、寸法80nmのパターンを形成できた。

【0046】本実施例では、ポリメチルフェニルシロセスキオキサンをレジストに用いたが、シロキサン結合を持つ物質で適当な吸収係数と感度を持つ露光により感度の変化する材料なら本実施例に示したものに限らない。

【0047】本実施例により、実用的な感度でAerF露光を用いて、高いドライエッチング耐性を持つ微細パターンを形成することができた。

【0048】（実施例2）ポリメチルシロセスキオキサンと、ポリフェニルシロセスキオキサンの4：1の混合物は、AerFエキシマレーザに対し0.1μmの膜厚で70％の透過率を持つ。上記混合物のエチルセルソル

10重量％溶液を2000rpm60秒の条件で基板は回転塗布し、その後、80℃で3分熱処理して、膜厚160nmのレジスト膜を形成した。上記基板に、AerFエキシマレーザ露光装置（NA＝0.55）を用いて寸法0.13μmから1μmの各種パターンを露光した。次にテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド2.38％水溶液で30秒現像した後水洗し、100℃で40秒熱処理した。パターン露光部を、走査型電子顕微鏡で観察した結果、レーザ照射量60mJ/cm²に対して、寸法0.13μmのパターンが形成されたことを確認した。

【0049】本実施例により、AerF露光により金属加工用ドライエッチングマスク等に用いることのできる膜厚の厚いレジストパターンが形成できた。

【0050】（実施例3）シリコン基板上にポリメチルフェニルシロセスキオキサンとトリクロロフェノール（ラジカル発生剤）を重量比3：1で混合して10％ブタンオール溶液をつくり、4000rpm60秒の条件で基板に回転塗布し、その後80℃で3分熱処理して、膜厚60nm露光膜を形成した。上記基板に、AerFエキシマレーザ露光装置（NA＝0.55）を用いて0.13μmから1μmの寸法のパターンを露光した。その後現像してネガ型パターンを形成した後、水洗して100℃で40秒熱処理した。パターン露光部を、走査型電子顕微鏡で観察した結果、レーザ照射量10mJ/cm²に対して、寸法0.13μmのパターンが形成されたことを確認した。

【0051】本実施例では高感度化のためラジカル発生剤としてトリクロロフェノールを用いたが、露光によってラジカルが発生させるものであれば本実施例にとわれない。例えば、塩素系化合物や、臭素系化合物、沃素系化合物等が考えられるが、使用する化合物の吸収係数によってシリコン含有ポリマとの混合の比率を調整しなければならぬ。

【0052】本実施例により、AerF露光により高密度にレジストパターンを形成できた。

【0053】（実施例4）シリコン基板上にポリメチルフェニルシロセスキオキサンとチタンアルコキシド4：1のブタノール5重量％溶液を3000rpm60秒の条件で基板に回転塗布し、その後80℃で3分熱処理して、膜厚40nmレジスト膜を形成した。基板に、AerFエキシマレーザ露光装置（NA＝0.55）を用いて0.13μmから1μmの寸法のパターンを露光した。テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド2.38％水溶液で30秒現像した後、水洗して、100℃で40秒熱処理した。パターン露光部を、走査型電子顕微鏡で観察した結果、レーザ照射量40mJ/cm²に対して、寸法0.13μmのパターンが形成されたことを確認した。

【0054】このパターンを用いて、タンダムステップ膜をフッ素系ガスを用いてドライエッチングしたところ、C

VD法によって形成したシリコン酸化膜に比べて下地タンダムステップ膜に対してエッチング選択比が向上した。

【0055】本実施例では、ポリメチルフェニルシロセスキオキサンにチタンアルコキシドを混合した材料を用いたが、シロキサン結合を持つ物質で適当な吸収係数と感度を持ち露光により感度の変化する材料と、ドライエッチング耐性を向上させる金属含有物との混合物なら本実施例にとわらず使用することができる。

【0056】（実施例5）次に図2を用いて本発明を用いたMOS半導体の装置の製造方法について説明する。

【0057】（1）LOCOS形成

シリコン基板201を軽く熱酸化した後、基板上に膜厚0.1μmのシリコンナイトライド（SiN）膜202を形成した。その後実施例2に示した方法を用いてレジストパターン203を形成した（図2（a））。次にこれをマスクとしてテトラフロロカーボン（+酸素）をエッチング装置に用いてSiN膜のドライエッチングを行いSiNのパターンを形成し、さらにフィールド酸化を行いLOCOS204形成を行った。その後アクティブ領域のSiN膜、酸化シリコン膜を除去した（図2（b））。

【0058】（2）ゲート形成

次にドライ酸化によってゲート酸化205を行った後、酸化シリコン膜上にCVDにより膜厚0.2μmのリンをドーピングしたシリコン膜206を形成し、この基板の上に実施例1に示した方法を用いてゲート加工用レジストパターン207を形成した（図2（c））。パターンをマスクとして、塩素（+酸素）をエッチングガスとしてECRM波アプラズマエッチングを行い下地ポリシリコンゲート209を加工した（図2（d））。

【0059】エッチングガスとして塩素ガスを用いたが、ポリシリコンのエッチングガスとして知られているガスなら、本実施例にとわれない。例えば、臭素（+酸素）等の臭素系ガス、またはフッ素系ガスを用いてもよい。また、本実施例と同様に、アモルファスシリコンゲート、メタルゲート等の加工を行うことができ、

【0060】（3）コンタクトホール形成

ゲート加工用レジストパターンを除去せずに通常のLD形成プロセスに従いソールドレイン208の形成を行った後、シリコン酸化膜による絶縁膜を形成し平坦化210した。その基板上に0.7μm 厚のノボラック樹脂211を回転塗布により形成してハードベイクした。その後実施例3に示した方法を用いてコンタクトホール用レジストパターン212形成をした（図2（e））。次にこれをマスクとした酸素リアクティブイオンエッチングにより下地ノボラック樹脂にパターンを転写した。更にこれをマスクとしてテトラクロロカーボン（+酸素）をエッチング装置に用いてシリコン酸化膜のドライエッチングを行いコンタクトホール213を形成した（図2（f））。その後アッシングにより樹脂を取

り除いた。

【0061】（4）配線形成

配線すべき層にスパッタ法により膜厚0.5μmのアルミニウム膜214を形成した後、実施例4に示した方法を用いて配線用レジストパターン215を形成した（図2（g））。次にこれをマスクとしてテトラフロロカーボン（+塩素）をエッチングガスに用いたドライエッチングを行い配線216を形成した（図2（h））。

【0062】エッチングガスは上記のものに限らず適当に変更できる。例えばトリクロロエタン+塩素（+テトラフロロカーボン）等のエッチングガスを用いることもできる。

【0063】上記と同様に、タンダムステップ、チタンナイトライド、銅等の配線パターン形成を行うことができ、エッチング方法についてはそれぞれ最適化が必要である。

【0064】なお、ここには示さないが、本発明によるパターン形成方法はMOS半導体装置の他の構成要素、例えばDRAMや抵抗電体メモリにおけるキャパシタの加工等に用いることができる。本発明によるレジストパターンは極めてドライエッチング耐性に優れたため、これをマスクとして白金-PZT-白金積層のキャパシタ膜を一括してエッチング加工することも可能である。

【0065】以上の工程を用いてMOS集積回路を製作し、その動作を確認した。本実施例により従来と比べて製造工程の工程数を削減できた。

【0066】以上、MOS LSIの基本パターンに本発明を適用した例について述べたが、LSIの他の工程や、さらに他の種類の半導体装置、例えばバイポーラLSIやアナログIC、エレクトロニクスIC、レーザー等に適用することもできる。

【0067】被加工材、感光材の種類、露光方法、現像方法、エッチング方法やガス等、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて自由に選ぶことができる。その場合、レジスト膜厚、塗布条件、エッチングガス等の条件を変更、最適化することが望ましい。

【0068】

【発明の効果】本発明によれば、被加工材を表面に有する基板上に形成したシリコン含有レジスト膜に、選択的に光を照射して逐層的に露光部のレジスト分子中に水酸基を生成し、これを現像して露光部または未露光部を選択的に除去してレジストパターンを形成することにより、高い解像性能と、大きなドライエッチング耐性、優れた寸法制御性を有するパターン形成が可能である。さらに、上記パターンをマスクとしてデバイス材料をエッチングすることにより工程数の少ない低コストの半導体製造装置製造が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の原理を示す説明図。

【図2】本発明の一実施例を示す半導体装置製造工程の

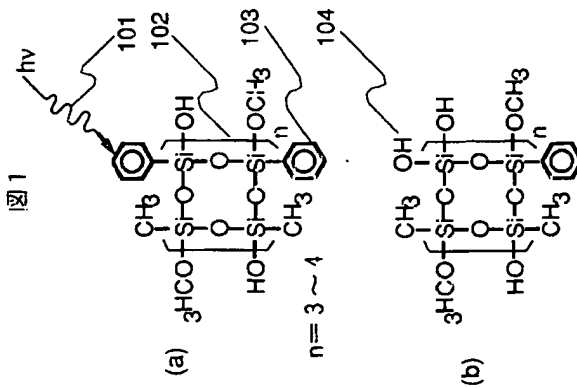
説明図。

【符号の説明】

201...シリコン基板、202...シリコンナイトライド膜、203...LOCOSレジストパターン、204...LOCOS、205...ゲート酸化膜、206...ゲートポリシリコン、207...ゲートレジストパターン、208...ソー

ス・ドレイン、209...ゲート、210...層間絶縁膜、211...ノブロック樹脂膜、212...コンタクトホールレジストパターン、213...コンタクトホール、214...配線材料膜、215...配線レジストパターン、216...配線。

【図1】



【図2】

